

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 12 149 A 1**

085'008
⑤① Int. Cl.⁷:
D 21 H 11/00
D 21 H 19/38

②① Aktenzeichen: 199 12 149.4
②② Anmeldetag: 18. 3. 1999
④③ Offenlegungstag: 28. 9. 2000



DE 199 12 149 A 1

⑦① Anmelder:
Technocell Dekor GmbH & Co. KG, 49086
Osnabrück, DE

⑦④ Vertreter:
COHAUSZ & FLORACK, 40472 Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Schulz, Hartmut, Dr.-Ing., 49134 Wallenhorst, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
M. Käufer, Th. Krause, W. Schempp: "Herstellung
kationischer Zellstoffe", In: Das Papier, 34. Jg.,
H. 12, S. 575-579 (1980);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Dekorrohrpapier mit verbesserter Trockenfestigkeit
⑤⑦ Ein Dekorrohrpapier zur Herstellung von Dekorpapieren
oder Dekorfolien, das aus einer Zellstoffasern und Füll-
stoff enthaltenden Papiermasse gebildet ist, enthält als
Zellstoffgemisch einen nicht-modifizierten und einen ka-
tionisch modifizierten Zellstoff, wodurch eine verbesserte
Festigkeit des Dekorrohrpapiers erzielt wird.

DE 199 12 149 A 1

Die Erfindung betrifft ein Dekorroh papier und unter Verwendung desselben hergestellte Dekorfolien oder dekorativen Schichtpreßstoffe.

- 5 Dekorative Beschichtungswerkstoffe, sogenannte Dekorpapiere oder Dekorfolien, werden vorzugsweise zur Oberflächenbeschichtung bei der Möbelherstellung und im Innenausbau eingesetzt. Unter Dekorfolie versteht man eine kunstharzgetränkte oder kunstharzgetränkte und oberflächenbehandelte, bedruckte oder unbedruckte Papierbahn. Dekorfolien werden mit einer Trägerplatte verleimt oder verklebt.

- Je nach Art des Imprägniervorgangs unterscheidet man zwischen Dekorfolien mit durchimprägniertem Papierkern und Dekorfolien auf Vorimprägnat-Basis, bei denen das Papier in der Papiermaschine online nur teilweise imprägniert wird. Schichtpreßstoffe (High Pressure Laminates) sind Lamine, die durch Verpressen mehrerer imprägnierter, aufeinander geschichteter Papiere entstehen. Der Aufbau dieser Schichtpreßstoffe besteht im allgemeinen aus einem höchsten Oberflächenbeständigkeit erzeugenden transparenten Auflageblatt (Overlay), einem kunstharzgetränkten Dekorpapier und einem phenolbeharztem Kraftpapier. Als Unterlage hierfür werden beispielsweise Hartfaser- und Holzspanplatten sowie

- 15 Sperrholz eingesetzt. Bei den nach dem Kurztaktverfahren hergestellten Laminaten (Low Pressure Laminates) wird das mit Kunstharz getränkte Dekorpapier direkt mit einer Unterlage, beispielsweise einer Spanplatte, unter Anwendung eines niedrigen Drucks verpreßt.

- Das bei den oben genannten Beschichtungswerkstoffen verwendete Dekorpapier wird weiß oder farbig mit oder ohne zusätzlichen Aufdruck eingesetzt.

- An sogenannte Dekorroh papiere als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der oben genannten Beschichtungswerkstoffe werden besondere Anforderungen gestellt wie hohe Opazität für eine bessere Abdeckung der Unterlage, gleichmäßige Formation und Grammatur des Blatts für eine gleichmäßige Harzaufnahme, hohe Lichtbeständigkeit, hohe Reinheit und Gleichmäßigkeit der Farbe für gute Reproduzierbarkeit des aufzudruckenden Musters, hohe Naßfestigkeit für einen reibungslosen Imprägniervorgang, entsprechende Saugfähigkeit zur Erlangung des erforderlichen Harzsättigungsgrades, Trockenfestigkeit, die bei Umrollvorgängen in der Papiermaschine und beim Bedrucken in der Druckmaschine.

- Dekorroh papiere bestehen im allgemeinen aus hochweißen Sulfatzellstoffen, überwiegend aus Laubholzzellstoff, bis zu 45% Pigmenten und Füllstoffen sowie Naßfestmittel, Retentionsmitteln und Fixiermitteln. Dekorroh papiere unterscheiden sich von üblichen Papieren durch den sehr viel höheren Füllstoffanteil und das Fehlen einer beim Papier üblichen Masseleimung oder Oberflächenleimung mit den bekannten Leimungsmitteln wie Alkylketendimeren.

- Die Opazität gehört zu den wichtigsten Eigenschaften des Dekorroh papiers. Dieses kennzeichnet das Abdeckvermögen gegenüber der Unterlage. Zur Sicherung ausreichender Opazität werden dem Faserstoff Füllstoffe in hohen Mengen zugesetzt. Um eine gute Retention der Füllstoffe im Blatt zu erreichen, werden der Papiermasse verschiedene Retentionsmittel zugesetzt. Andererseits mit steigendem Pigmentanteil und Füllstoffanteil verschlechtern sich die Festigkeit und das Imprägnierverhalten des Papiers.

- Die Festigkeit des Dekorroh papiers, insbesondere die Trockenfestigkeit, ist aber für die Weiterverarbeitung, beim Transport durch die Druckmaschine oder bei Umrollvorgängen in der Papiermaschine wichtig.

- Bei Verwendung wasserlöslicher Harzsysteme zur Imprägnierung von Dekorpapieren ist die Naßreißfestigkeit von großer Bedeutung. Unter Naßreißfestigkeit ist die mechanische Beanspruchbarkeit im nassen Zustand zu verstehen. Sie wird bei der Papierherstellung gewöhnlich durch Zugabe von Naßfestmitteln beeinflusst.

- Weil es schwierig ist, die an Dekorroh papiere gestellten Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen, sind bekannte Dekorroh papiere noch verbesserungsfähig. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Eigenschaften Opazität und Festigkeit des Roh papiers.

- Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Dekorroh papier mit hoher mechanischer Festigkeit, hoher Opazität und ausreichender Saugfähigkeit (Imprägnierfähigkeit) bereitzustellen.

- Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Dekorroh papier, das aus einer Zellstoffasern und Füllstoff enthaltenden Papiermasse und gegebenenfalls üblichen Hilfsmitteln gebildet ist und als Zellstoffasern ein Gemisch aus nicht-modifizierten und kationisch modifizierten Zellstoff enthält.

- Überraschenderweise wurde eine Verbesserung der Trockenfestigkeit festgestellt, obwohl der Papiersuspension keine Trockenfestigkeitsmittel zugegeben wurden. Andere wichtige Eigenschaften des Dekorroh papiers wie Imprägnierfähigkeit oder Opazität werden durch Zugabe des kationisch modifizierten Zellstoffs nicht beeinträchtigt.

- Kationisch modifizierte Zellstoffe sind beispielsweise aus DAS PAPIER, Heft 12 (1980) S. 575-579 bekannt. Deren Einsatz in Dekorroh papieren und die dadurch erhaltene Festigkeitszunahme läßt sich dem Stand der Technik nicht entnehmen.

- Vorzugsweise enthält das Zellstoffgemisch einen Anteil an kationisch modifizierten Zellstoffasern von mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zellstoffgemischs, enthält. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Anteil von 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, des kationisch modifizierten Zellstoffs im Zellstoffgemisch erwiesen.

- In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung weist der in der Papiermasse enthaltene kationisch modifizierte Zellstoff eine wirksame kationische Ladung von 20 bis 300 mmol/kg Zellstoff auf, bestimmt nach der internen Methode Nr. 4 der TU Darmstadt. Bevorzugt werden Zellstoffasern mit einer Ladungsdichte von 30 bis 200 mmol/kg, insbesondere 30 bis 100 mmol/kg. Unter dem Begriff "wirksame kationische Ladung" ist eine Ladungsdichte zu verstehen, die mit der Ladungsdichte des nicht kationisierten Zellstoffs verrechnet wurde. Die Ladungsdichte des Zellstoffs hängt von der Menge des einzusetzenden kationischen Mittels ab. Die Menge des kationisierenden Mittels kann 0,005 bis 200 g/l kg Zellstoff betragen.

- Die kationische Modifizierung der Zellstoffasern kann durch Reaktion der Fasern mit Epichlorhydrin und einem tertiären Amin erfolgen oder durch Reaktion mit quaternären Ammoniumchloriden, wie Chlorhydroxypropyltrimethyl-Ammoniumchlorid oder Glycidyltrimethyl-Ammoniumchlorid.

Ferner kann die Kationisierung der Zellstoffasern durch radikalische Pffropfung geladener Monomere, beispielsweise

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethyl-Ammoniumchlorid (TMAEMA) mit neutralen Comonomeren wie Acrylamid erfolgen.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Zellstofffasern eingesetzt, die durch eine Additionsreaktion von quaternären, glycidylfunktionelle Gruppen aufweisenden Ammoniumverbindungen mit Hydroxylgruppen der Cellulose kationisch modifiziert sind.

Der nicht-modifizierte Zellstoff und der kationisch modifizierte Zellstoff sind vorzugsweise Kurzfaser-Zellstoffe mit einer mittleren Faserlänge von 0,5 bis 0,7 mm, aber auch Langfaser-Zellstoffe oder Mischungen beider Zellstoffarten können eingesetzt werden.

Kurzfaser-Zellstoffe sind beispielsweise Laubholz-Zellstoffe von Espe, Buche oder Eukalyptus, von denen letzter besonders bevorzugt wird. Der Zellstoff hat vorzugsweise einen Mahlgrad von 30 bis 45°SR.

Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Titandioxid, insbesondere vom Rutiltyp, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Kaolin, Talkum oder deren Gemische. Besonders bevorzugt ist ein mit Al_2O_3 oberflächenbehandeltes Titandioxid vom Rutiltyp. Der Anteil des Füllstoffs im Dekorroh papier kann bis zu 55 Gew.-%, insbesondere 20 bis 45 Gew.-%, betragen.

Als Naßfestmittel können Melamin/Formaldehyd-Harze, Polyaminderivate oder Polyamidderivate in Mengen von 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zellstoffs, eingesetzt werden.

Das Dekorroh papier kann weitere Stoffe wie organische und anorganische Buntpigmente, Farbstoffe, optische Aufheller und Dispergiernittel enthalten, die bei der Herstellung des Dekorroh papiers der Papiersuspension zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Dekorroh papiere werden in bekannter Weise in einer Papiermaschine in einem Grammaturbereich von 50 bis 200 g/m² hergestellt. Dazu wird das Zellstoffgemisch aus kationisch modifiziertem Zellstoff und nicht modifiziertem Zellstoff bei einer Stoffdichte von 2 bis 4 Gew.-% bis zu einem Mahlgrad von 30 bis 45°SR gemahlen werden. In einer Mischbütte werden Füllstoff und Naßfestmittel zugesetzt und mit dem Zellstoffgemisch gut vermischt. Der so erhaltene Dickstoff wird bis zu einer Stoffdichte von etwa 1% verdünnt und soweit erforderlich weitere Hilfsstoffe wie Retentionsmittel, Entschäumer, Aluminiumsulfat und gegebenenfalls Naßfestmittel zugemischt. Dieser Dünnstoff wird über den Stoffauflauf der Papiermaschine auf die Siebpartie geführt. Es wird ein Faservlies gebildet und nach Entwässerung das Dekorroh papier erhalten, welches anschließend noch getrocknet wird.

Zur Herstellung von Dekorpapieren werden die Dekorroh papiere mit für diesen Zweck üblichen Kunstharzdispersionen imprägniert oder getränkt. Für diesen Zweck übliche Kunstharzdispersionen sind beispielsweise solche auf der Basis von Polyacryl- oder Polyacrylmethylestern, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid oder Kunstharzlösungen auf Basis von Phenol/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd- oder Melamin/Formaldehyd-Vorkondensaten oder deren verträgliche Gemische.

Die Imprägnierung kann auch in der Leimpresse der Papiermaschine erfolgen. Das Dekorroh papier kann derart imprägniert werden, daß das Papier nicht vollständig durch imprägniert wird. Derartige Dekorpapiere werden auch als Vorimprägnate bezeichnet. Der Anteil des in das Dekorroh papier durch Imprägnierung eingebrachten Harzes beträgt in diesem Fall 25 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Papiers.

Nach Trocknung können die getränkten Papiere noch lackiert und bedruckt werden und anschließend auf ein Substrat wie eine Holzplatte aufgebracht werden. Die lackierten und gegebenenfalls bedruckten Produkte werden im allgemeinen als Dekorfolien bezeichnet.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen weiter erläutert. Angaben in Gewichtsprozent beziehen sich auf das Gewicht des Zellstoffs, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Ein Zellstoffgemisch aus 16,7 Gew.-% eines mittels Glycidyltrimethyl-Ammoniumchlorid (Quab® 151) modifizierten Eukalyptuszellstoffs mit einer Ladungsdichte von 34,8 mmol/kg und 83,3 Gew.-% eines Standard-Eukalyptuszellstoffs mit einer mittleren Faserlänge von 0,7 mm wurde bei einer Stoffdichte von 3% bis zu einem Mahlgrad von 33°SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann 100 Gew.-% TiO_2 (Rutil, $d = 3,9 \text{ g/m}^3$) und 2 Gew.-% Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrinharz zugesetzt und daraus ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 97 g/m² gefertigt.

Beispiel 2

Ein Zellstoffgemisch aus 50 Gew.-% eines mittels Glycidyltrimethyl-Ammoniumchlorid modifizierten Eukalyptuszellstoffs mit einer Ladungsdichte von 34,8 mmol/kg und 50 Gew.-% eines Standard-Eukalyptuszellstoffs wurde bei einer Stoffdichte von 3% bis zu einem Mahlgrad von 33°SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden die weiteren Stoffe wie in Beispiel 1 zugegeben und daraus ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 95 g/m² gefertigt.

Beispiel 3

Ein Zellstoffgemisch aus 16,7 Gew.-% eines mittels Glycidyltrimethyl-Ammoniumchlorid (Quab® 151) modifizierten Eukalyptuszellstoffs mit einer Ladungsdichte von 65,5 mmol/kg und 83,3 Gew.-% eines Standard-Eukalyptuszellstoffs wurde bei einer Stoffdichte von 3% bis zu einem Mahlgrad von 38°SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann die weiteren Stoffe wie in Beispiel 1 zugesetzt und daraus Rohpapier mit einem Flächengewicht von 95 g/m² gefertigt.

Beispiel 4

Ein Zellstoffgemisch aus 16 Gew.-% eines mittels 3-Chlor-2-Hydroxypropyldimethyldodecyl-Ammoniumchlorid (Quab® 342) modifizierten Eukalyptuszellstoffs mit einer Ladungsdichte von 56,5 mmol/kg und 84 Gew.-% eines Standard-Eukalyptuszellstoffs wurde bei einer Stoffdichte von 3% bis zu einem Mahlgrad von 39°SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann die weiteren Stoffe wie in Beispiel 1 zugegeben und daraus ein 95 g/m² schweres Papier

gefertigt.

Beispiel 5

- 5 Ein Zellstoffgemisch aus 16,7 Gew.-% eines mittels 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethyl-Ammoniumchlorid und Acrylamid modifizierten Eukalyptuszellstoffs mit einer Ladungsdichte von 153,7 mmol/kg und 83,3 Gew.-% eines Standard-Eukalyptuszellstoffs wurde gemäß Beispiel 1 aufbereitet und mit den gleichen Stoffen (Pigment und Naßfestmittel) zu einem Rohpapier mit einem Flächengewicht von 96 g/m² verarbeitet.

10 Vergleichsbeispiel

Eine Zellstoffsuspension aus 100 Gew.-% Standard-Eukalyptuszellstoff mit einer Stoffdichte von 3% und einem Mahlgrad der Zellstoffasern von 36°SR wurden Stoffe gemäß Beispiel 1 zugegeben und daraus ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 94 g/m² gefertigt.

15 Prüfung der gemäß den Beispielen und dem Vergleichsbeispiel hergestellten Dekorrohapiere

Zur Bewertung der gefertigten Dekorrohapiere wurden folgende Prüfverfahren herangezogen.

20 Messung kationischer Ladung im Zellstoff

- Die Bestimmung erfolgt gemäß der Internen Methode Nr. 4 der TU Darmstadt. Die zu Bestimmung kationischer Gruppen in Zellstoffen entwickelte Meßmethode ist ein kolorimetrisches Verfahren. Die kolorimetrische Methode verwendet Farbstoffionen des Farbstoffs Methylorange zum Neutralisieren der Ladungen in und an der Faser. Die eingesetzte Lösung verarmt dabei an Farbstoffionen. Diese Konzentrationsabnahme wird in einem UV-Spektrometer erfaßt. Die Menge des durch kationische Gruppen adsorbierten Methylorange errechnet sich aus der Differenz der in der Blindprobe kolorimetrisch ermittelten und der im Probenüberstand kolorimetrisch ermittelten Menge von Methylorange. Der Gehalt an kationischen Gruppen wird in mmol/kg Zellstoff angegeben.

30 Harzaufnahme [%]

- Zweck der Prüfung ist die Beurteilung der Fähigkeit eines Dekorpapiers, ein Melaminharz aufzunehmen. Hierzu wurden 2 Probestreifen (15 × 100 mm) in Melaminharz MW 550 getaucht, über einer ebenen Fläche zwischen zwei Streifen Löschpapier gelegt, mit einem Auflagegewicht 15 s lang belastet und anschließend zurückgewogen. Die Berechnung der Harzaufnahme erfolgt in % der Einwaage.

Opazität

- Die Opazität ist ein Maß für die Lichtdurchlässigkeit des Papiers. Sie wurde an Papier-Prüfstreifen einer Größe von 8 × 8 cm mit Hilfe des Elrepho 2000-Farbmeßgeräts gemessen.

Trockenbruchlast

- Diese Prüfung dient der Bestimmung der Zugfestigkeit und der Dehnfähigkeit von Rohpapieren. Sie wird an Papierstreifen 15 × 200 mm im Zugprüfer der Firma Lorentzen & Wettre nach DIN 53112 durchgeführt. Die Werte werden in N angegeben. Je höher der Zahlenwert, je besser ist die Trockenfestigkeit.

Naßbruchlast

- 50 Diese Prüfung wird zur Beurteilung der Naßfestigkeit der Rohapiere durchgeführt. Hierzu wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite 5 Minuten lang in destilliertes Wasser eingetaucht. Anschließend wurden die nassen Streifen in einer Zugprüfmaschine auf ihre Naßbruchlast geprüft. Die Meßwerte sind in N angegeben. Je niedriger der Zahlenwert, je schlechter ist die Naßfestigkeit.

55 Aschegehalt

- 1 g Papier in Streifenform wird mindestens 30 Min. bei 23°C/50% relativer Feuchte konditioniert und anschließend in das Veraschungsgerät eingebracht und verascht. Die Asche wird in einen Porzellantiegel überführt und abgewogen. Die Asche in % ergibt sich aus der Auswaage in g × 100. Der Aschegehalt kann in g/m² umgerechnet werden.

- 60 Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

65

Tabelle 1

Prüfung	Beispiele					Ver- gleich
	1	2	3	4	5	
Trockenbruchlast, N	30,0	32,0	29,6	25,1	29,6	24,4
Naßbruchlast [N]	6,1	6,0	4,8	4,8	6,1	6,1
Aschegehalt [g/m ²]	33,2	34,0	32,4	32,0	32,4	32,0
Opazität [%]	91,4	91,0	91,7	91,4	91,0	91,1
Harzaufnahme [%]	85,5	85,5	84,6	84,8	85,0	85,4

Die Ergebnisse zeigen, daß die Trockenfestigkeit der Dekorrohapiere durch Einsatz kationisch modifizierter-Zellstoffe verbessert wird, wobei auf den zusätzlichen Einsatz von Trockenfestigkeitsmittel verzichtet werden kann. Imprägnierfähigkeit und Opazität der erfindungsgemäßen Dekorrohapiere sind sehr gut. Auch eine verbesserte Retention des eingesetzten Füllstoffs konnte beobachtet werden.

Die bei einigen Versuchen beobachtete Verschlechterung der Naßfestigkeit kann durch Erhöhung des Anteils an Naßfestmittel oder durch Zugabe anionischer Substanzen auf das gewünschte Niveau gebracht werden.

Patentansprüche

1. Dekorropapier, das aus einer Zellstoffasern und Füllstoff enthaltenden Papiermasse gebildet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Papiermasse ein Zellstoffgemisch aus einem nicht-modifizierten und einem kationisch modifizierten Zellstoff enthält.
2. Dekorropapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kationisch modifizierte Zellstoff eine wirksame kationische Ladung von 20 bis 300 mmol/kg aufweist.
3. Dekorropapier nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellstoffasern mit quarternären Ammoniumverbindungen mit Glycidylfunktion modifiziert sind.
4. Dekorropapier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des kationisch modifizierten Zellstoffs im Zellstoffgemisch mindestens 5 Gew.-% beträgt.
5. Dekorropapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der kationisch modifizierte Zellstoff ein Kurzfaser-Zellstoff ist.
6. Dekorropapier nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Papiermasse Naßfestmittel in einer Menge von 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Zellstoff, enthält.
7. Dekorropapier nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff Titandioxid, Calciumcarbonat, Kaolin, Talkum oder eine Mischung daraus ist.
8. Dekorropapier oder Dekorfolie, enthaltend ein Dekorropapier nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

DECORATIVE PAPER BASE

Hartmut Schulz

Background, Summary and Description of the Invention

The invention relates to a decorative paper base, and decorative films or decorative laminated plastics made with its use.

Decorative coating materials, so-called decorative paper-base or decorative films, are preferably used for applying surface coatings during furniture manufacture and interior finishing work. Decorative films encompass artificial resin-impregnated or artificial resin-impregnated and surface treated, printed or not printed paper web. Decorative films are glued or bonded to a platen.

Depending on the type of impregnating procedure, a distinction is made between decorative films with completely impregnated paper core and prepreg-based decorative films, in which the paper is only partially impregnated online in the paper machine. Laminated plastics (high-pressure laminates) are laminates made by press molding several impregnated papers laminated one on top of the other. The structure of these laminated plastics generally consists of a transparent overlay, which produces the highest surface resistance, an artificial resin-impregnated decorative paper and a phenolic resin smeared craft paper. Hardboard, chipboard and plywood are among the materials used as the substrate.

In the laminates manufactured according to the short-cycle procedure (low-pressure laminates), the decorative paper impregnated with artificial resin is directly press-molded with a substrate, e.g., a backing plate, at a low pressure.

The decorative paper used in the above coating materials is white or colored, and employed with and without additional imprinting.

Special requirements are placed on such decorative paper-bases as the starting materials for manufacturing the above coating materials, such as high opacity for better covering the substrate, uniform formation and grammature of the sheet to ensure uniform resin pick-up, high light resistance, high purity and uniformity of the color to ensure good reproducibility of the pattern to be imprinted, high water resistance to ensure a trouble-free impregnation process, corresponding absorbency to achieve the necessary degree of resin saturation, dry strength during re-rolling processes in the paper machine and imprinting in the printing machine.

Decorative paper bases generally consist of high-white sulfate pulp, primarily of hardwood pulp, up to 45 % pigments and fillers, as well as wet strength agents, retention agents and fixing agents. Decorative paper bases are distinguished from conventional paper by the much higher percentage of filler, and the lack of an internal or surface sizing common for paper using the known sizing agents like alkylketenedimers.

Opacity is among the most important properties of decorative paper base. It characterizes the covering capacity relative to the substrate. To ensure sufficient opacity, high amounts of filler are added to the fibrous material. To achieve good retention of the filler in the sheet, various retention agents are added to the paper pulp. On the other hand, the strength and impregnation

characteristics of the paper deteriorate as the percentage of pigment and filler rises.

However, the strength of the decorative paper base, in particular the dry strength, is important for continued processing, during transport through the printing machine, or in re-rolling processes in the paper machine.

When using water-soluble resin systems to impregnate decorative papers, wet tensile strength is of great importance. Wet tensile strength is defined as the mechanical loadability in a wet state. It is normally influenced during the manufacture of paper by adding wet strength agents.

Since it is difficult to satisfy all the requirements placed on decorative paper bases at the same time, known decorative paper bases must still be improved. This applies in particular with respect to the properties of paper base opacity and strength.

Therefore, the object of the invention is to provide a decorative paper base with a high mechanical strength, high opacity and sufficient absorbency (impregnating capacity).

This object is achieved by using a decorative paper base comprised of a paper pulp consisting of pulp fibers and filler, along with conventional aids, wherein the pulp fibers consist of a mixture of non-modified and cationically modified pulp.

An improved dry strength was surprisingly found, even though no dry strength agent was added to the paper suspension. Adding the cationically modified pulp does not diminish other important properties of the decorative paper base, such as impregnating capacity or opacity.

Cationically modified pulps include those known from DAS PAPIER, Issue 12 (1980), pp. 575-579. Their use in

decorative paper bases and the increased strength achieved as a result cannot be gleaned from prior art.

The pulp mixture preferably contains a percentage of cationically modified pulp fibers of at least 5 wt.% relative to the weight of the pulp mixture. A percentage of 10 to 50 wt.%, in particular 10 to 20 wt.%, of the cationically modified pulp in the pulp mixture has proven to be especially advantageous.

In a special embodiment of the invention, the cationically modified pulp contained in the paper pulp exhibits an effective cationic charge of 20 to 300 mmol/kg pulp, determined according to internal method 4 of the Darmstadt Technical University. Pulp fibers with a charge density of 30 to 200 mmol/kg, in particular 30 to 100 mmol/kg, are preferred. The term „effective cationic charge“ is understood as a charge density that was set off against the charge density of the non-cationized pulp. The charge density of the pulp depends on the quantity of cationic agent to be used. The quantity of cationizing agent can measure 0.005 to 200 g/l kg pulp.

The pulp fibers can be cationically modified by reacting the fibers with epichlorohydrin and a tertiary amine, or by reacting with quaternary ammonium chlorides, such as chlorohydroxypropyltrimethyl ammonium chloride or glycidyltrimethyl ammonium chloride.

In addition, the pulp fibers can be cationized via the radical plugging of charged monomers, for example [2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethyl-ammonium chloride (TMAEMA) with neutral comonomers such as acrylamide.

In a preferred embodiment of the invention, use is made of pulp fibers that are cationically modified via an addition reaction between quaternary ammonium compounds exhibiting glycidyl-functional groups and hydroxyl groups of the pulp.

The non-modified pulp and cationically modified pulp are preferably short-fiber pulps with an average fiber length of 0.5 to 0.7 mm, but long-fiber pulps or mixtures of both pulp types can also be used. Short fiber pulps include aspen, beech or eucalyptus hardwood pulps, with eucalyptus being preferred. The pulp preferably has a freeness value of 30 to 45 °SR.

Suitable fillers include titanium dioxide, in particular rutile-type, zinc sulfide, calcium carbonate, kaolin, talcum or mixtures thereof. A rutile-type titanium dioxide surface-treated with Al_2O_3 is particularly preferred. The percentage of filler in the decorative paper base can measure up to 55 wt.%, especially 20 to 45 wt.%.

Wet strength agents include melamine/formaldehyde resins, polyamine derivatives or polyamide derivatives in amounts of 0.3 to 2 wt.% relative to the weight of the pulp.

Decorative paper base can contain additional substances such as organic and organic colored pigments, dyes, optical brighteners and dispersants, which are added while manufacturing the decorative paper base of the paper suspension.

The decorative paper bases according to the invention are manufactured in a known manner in a paper machine in a grammature range of 50 to 200 g/m². To this end, the pulp mixture consisting of cationically modified pulp and non-modified pulp is refined to a freeness value of 30 to 45 °SR at a consistency of 2 to 4 wt.%. The filler and wet strength agent are added in a mixing tub, and mixed thoroughly with the pulp mixture. The matter obtained in this way is of about 1 % and, if necessary, aids such as retention agents, c sulfate and, possibly, wet stren

lick
ency
ional

DE 199 (2) 49
translation

matter is routed to the wire section via the headbox of the paper machine. A fibrous web is formed; the decorative paper base is obtained after dewatering, and then dried.

In order to manufacture decorative papers, the decorative paper bases are impregnated or saturated with the artificial resin dispersions commonly used for this purpose. Artificial resin dispersions commonly used for this purpose include those based on polyacryl or polyacrylmethyl esters, polyvinyl acetate, polyvinyl chloride or artificial resin solutions based on phenol/formaldehyde, urea/formaldehyde or melamine/formaldehyde precondensates or compatible mixtures thereof.

Impregnation can also take place in the size press of the paper machine. The decorative paper base can be impregnated in such a way that the paper is not completely impregnated all the way through. Such decorative papers are also referred to as preimpregnates. In this case, the percentage of the resin introduced into the decorative paper base via impregnation measures 25 to 30 wt.% relative to the weight of the paper.

After drying, the saturated paper can also be lacquered and imprinted, and subsequently applied to a substrate, such as a wood plate. The lacquered and, if necessary, imprinted products are generally referred to as decorative films.

The invention will be described in more detail in the following examples. Information in percent by weight relate to the weight of the pulp, unless otherwise indicated.

Example 1

A pulp mixture consisting of 16.7 wt.% of a eucalyptus pulp modified via glycidyl trimethyl-ammonium

chloride (Quab[®] 151) with a charge density of 34.8 mmol/kg and 83.3 wt.% of a standard eucalyptus pulp with an average fiber length of 0.7 mm was refined at a consistency of 3 % to a freeness value of 33 °SR. 100 wt.% TiO₂ (rutile, d=3.9 g/m³) and 2 wt.% polyamide/polyamine-epichlorohydrine resin were then added to the pulp suspension, and a paper base with a G.S.M. of 97 g/m² was fabricated from it.

Example 2

A pulp mixture consisting of 50 wt.% of a eucalyptus pulp modified via glycidyl trimethyl-ammonium chloride with a charge density of 34.8 mmol/kg and 50 wt.% of a standard eucalyptus pulp was refined at a consistency of 3 % to a freeness value of 33 °SR. The other substances specified in Example 1 were added to the pulp suspension, and a paper base with a G.S.M. of 95 g/m² was fabricated from it.

Example 3

A pulp mixture consisting of 16.7 wt.% of a eucalyptus pulp modified via glycidyl trimethyl-ammonium chloride (Quab[®] 151) with a charge density of 65.5 mmol/kg and 83.3 wt.% of a standard eucalyptus pulp was refined at a consistency of 3 % to a freeness value of 38 °SR. The other substances specified in Example 1 were added to the pulp suspension, and a paper base with a G.S.M. of 95 g/m² was fabricated from it.

Example 4

A pulp mixture consisting of 16 wt.% of a eucalyptus pulp modified via 3-chloro-2-hydroxypropyldimethyldodecyl-ammonium chloride (Quab[®] 342) with a charge density of 56.5 mmol/kg and 84 wt.% of a standard eucalyptus pulp was refined at a consistency of 3 % to a freeness value

of 39 °SR. The other substances specified in Example 1 were added to the pulp suspension, and a paper base with a G.S.M. of 95 g/m² was fabricated from it.

Example 5

A pulp mixture consisting of 16.7 wt.% of a eucalyptus pulp modified via 2-(methacryloyloxy)ethyltrimethyl-ammonium chloride and acrylamide with a charge density of 153.7 mmol/kg and 83.3 wt.% of a standard eucalyptus pulp was refined according to Example 1 and processed into a paper base with a G.S.M. of 96 g/m² with the same substances (pigment and wet strength agent).

Comparison Example

Substances were added to a pulp suspension consisting of 100 wt.% standard eucalyptus pulp with a consistency of 3 % and a pulp fiber freeness value of 36 °SR according to Example 1, and a paper base with a G.S.M. of 94 g/m² was fabricated from it.

Test of Decorative Paper Basis Obtained According to the Examples and Comparison Example

The following test procedures were used to evaluate the finished decorative paper bases:

Measurement of Cationic Charge in Pulp

The determination takes place according to internal method 4 at Darmstadt Technical University. The measuring method developed for determining cationic groups in pulps is a colorimetric procedure. The colorimetric method employs dye ions of the dye methyl orange to neutralize the charges in and on the fibers. The solution becomes depleted of dye ions in the process. This decrease in concentration is detected in a UV spectrometer. The

quantity of the methyl orange adsorbed by cationic groups is calculated from the difference between the quantity of methyl orange colorimetrically determined in the blind sample and that determined in the residual sample. The content of cationic groups is indicated in mmol/kg of pulp.

Resin Absorption [%]

The purpose of this test is to evaluate the ability of a decorative paper to absorb a melamine resin. To this end, 2 test strips (15 x 100 mm) were dipped in melamine resin MW 550, blotting paper is placed between the two strips over a flat surface, loaded with a contact weight for 15 s and then reweighed. Resin absorption is calculated in % of amount weighed out.

Opacity

Opacity is a measure for the light permeability of paper. It was measured on 8 x 8 cm paper test strips using the Elrepho 2000 colorimeter.

Dry Tensile Strength

This test is used to determine the tensile strength and extensibility of paper bases. It is executed using 15 x 200 mm paper strips in a tensile tester made by Lorentzen & Wettre according to DIN 53112. The values are given in N. The higher the numerical value, the better the dry strength.

Wet Tensile Strength

This test is performed to evaluate the wet tensile strength of the paper bases. To this end, 15 mm wide test strips were immersed in distilled water for 5 minutes. The wet strips were then tested for wet tensile strength in a tensile testing machine. The measured values are

given in N. The lower the numerical value, the poorer the wet strength.

Ash Content

1 g of paper in the form of a strip is conditioned for at least 30 min. at 23 °C/50 % relative humidity, and then introduced into the incinerator and reduced to ashes. The ash is transferred to a porcelain crucible and weighed. The ash in % arises from the amount weighed out in g x 100. The ash content can be converted into g/m².

Table 1 summarizes the test results.

TABLE 1

Test	Examples					Comparison
	1	2	3	4	5	
Dry tensile strength, N	30.0	32.0	29.6	25.1	29.6	24.4
Wet tensile strength [N]	6.1	6.0	4.8	4.8	6.1	6.1
Ash content [g/m ²]	33.2	34.0	32.4	32.0	32.4	32.0
Opacity [%]	91.4	91.0	91.7	91.4	91.0	91.1
Resin absorption [%]	85.5	85.5	84.6	84.8	85.0	85.4

The results show that the dry strength of the decorative paper bases is improved through the use of cationically modified pulps, wherein the additional use of dry strength agents is unnecessary. The impregnating capacity and opacity of the decorative paper bases according to the invention are very good. Even an improved retention of the employed filler could be observed.

The decreased wet strength observed in several tests can be brought to the desired level by increasing the percentage of wet strength agent, or by adding anionic substances.

What I claim is:

1. A decorative paper base formed out of paper pulp containing pulp fibers and filler, wherein the paper pulp contains a pulp mixture comprising of a non-modified and a cationically modified pulp.
2. A decorative paper base according to claim 1, wherein the cationically modified pulp exhibits an effective cationic charge of 20 to 300 mmol/kg.
3. A decorative paper base according to claim 1, wherein the pulp fibers are modified with quaternary ammonium compounds with glycidyl function.
4. A decorative paper base according to claim 1, wherein the share of cationically modified pulp in the pulp mixture measures at least 5 wt.%.
5. A decorative paper base according to claim 1, wherein the cationically modified pulp is a short-fiber pulp.
6. A decorative paper base according to claim 1, wherein the paper pulp contains wet strength agents in an amount of 0.3 to 2 wt.% based on the weight of the pulp.
7. A decorative paper base according to claim 1, wherein the filler is titanium dioxide, calcium carbonate, kaolin, talcum or a mixture thereof.

8. A decorative paper or decorative film, comprising a decorative paper base prepared by a pulp fiber and filler containing pulp mixture wherein the pulp mixture includes a non-modified and a cationically modified pulp.

ABSTRACT OF DISCLOSURE

A decorative paper base for manufacturing decorative papers or decorative films, formed out of a paper pulp containing pulp fibers and fillers, has a non-modified and cationically modified pulp as the pulp mixture, which yields an improved strength of the decorative paper base.